جامعة الانبار
كلية التربية الأساسية / حديثة
قسم العلوم العامة

اسم التدريسي: اوس زبن عبدالمجيد

المرحلة الدراسية: الثانية – كيمياء

الفصل الدراسي: الاول

اسم المادة باللغة العربية: الكيمياء الفيزياوية

اسم المادة باللغة الإنكليزية: Physical chemistry

اسم المحاضرة باللغة العربية: الانتروبي

اسم المحاضرة باللغة الإنكليزية: Intropy

م.م اوس زبن عبدالمجيد

الأنتروبي والقانون الثاني للديناميكا الحرارية

العمليات التلقائية Spontaneous Processes هي العملية (الفيزيائية أو الكيميائية) التي يمكن أن تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معنية(دون تأثير من أي عامل خارجي) تعتبر العمليات التلقائية Spontaneous processes والتي تحدث بشكل طبيعي من العمليات الشائعة في حياتنا اليومية. كجريان الماء في المنحدرات، وتمدد الغاز ليملأ الحجم الذي يشغله، وبرودة اليدين عند لمس كرات الثلج، وعملية صدأ الحديد، وغيرها من العمليات التي تحدث تلقائياً وبدون وجود مؤثر خارجي. ان جميع العمليات التلقائية لا يمكن ان تتم بالاتجاه المعاكس بصورة تلقائية، اي لا يمكن ان تعكس نفسها تلقائياً .فلا يمكن للماء ان يصعد الى الاعالي من تلقاء نفسه، وهكذا بالنسبة لباقي العمليات .الا انه يمكن عكس هذه العمليات وذلك بتزويد النظام بطاقة خارجية من المحيط وتدعى هذه العملية بالعملية غير التلقائية Non-spontaneous processes كما في حالة رفع الماء الى الاعلى باستخدام المضخة. لقد نص القانون الاول في الثرموداينميك على حفظ الطاقة عندما تتحول من شكل لآخر، الا انه لا يشير الى اي تحديدات

حول هذه العملية .وهناك سؤال مهم يطرح نفسه وهو هل ستحدث العملية ام لا؟ .ان القانون الاول لا يعطي جواباً على هذا السؤال، وهذا يستوجب البحث عن دليل آخر لمدى التفاعل. ومن هنا جاء القانون الثاني في الثرموداينميك والذي يمكن بواسطته

معرفة فيما اذا كان التفاعل الكيميائي تلقائياً تحت ظرو ف معينة .فمن خلال التجارب يمكن القول ببساطة انه عند نقل حرارة من المستودع الساخن الى المستودع البارد يمكن الحصول على شغل خارجي على المحيط باستخدام عملية دائرية، وان نقل الحرارة بالاتجاه المعاكس يتطلب القيام بشغل على النظام .وفي عام 1824 تمكن العالم سادي كارنوت Sadi Carnot من ايجاد الكفاءة النظرية لماكنة البخار، وكانت هذه البداية الاولى لأحد اشكال القانون الثاني للثرموداينميك .

تعبيرات للقانون الثاني :

صيغة بلانك **":**لا يمكن تركيب آلة تعمل على خطوات لتحويل الحرارة إلى شغل بدون أن تفقد جزءا من هذه الحرارة أو أن تكون هناك تأثيرات جانبية**."**

صيغة كلفن :من المستحيل استعمال العملية الدائرية لنقل الحرارة من مستودع حراري وتحويل هذه الحرارة الى شغل وبدون نقل كمية معينة من الحرارة من جسم ذي درجة حرارية عالية الى جسم ذي درجة حرارية منخفضة وبنفس الوقت".

صيغة كلاسيوس : "من المستحيل استعمال العمليات الدائرية لنقل الحرارة من جسم ذي درجة حرارية منخفضة الى جسم آخر درجة حرارته عالية بدون تحويل كمية معينة من الشغل الى حرارة .

ومثل هذه الصياغات للقانون الثاني لا يمكن تطبيقها مباشرة في الإجابة على السؤال فيما إذا كان من الممكن حدوث تفاعل كيميائي معين أو عملية فيزيائية معينة بشكل

تلقائي أ أم لا .لذلك يلزم تقديم دالة ثيرموديناميكية جديدة لهذا الغرض وهذه الدالة هي الانتروبي

ان ادخال الانتروبي يؤدي الى تعريف آخر للقانون الثاني وهو **في الانظمة المعزولة تتم العمليات التلقائية باتجاه زيادة الانتروبي** .او **العمليات التلقائية تكون دائما مصحوبة بزيادة في الانتروبي او العشوائية**

الإنتروبّي Entropy

وهي كمية ثرموداينميكية ذات صفة شمولية، اي تعتمد على كمية المادة في النظام، هو مقياس مباشر لخاصية عدم الانتظام (درجة الفوضى -العشوائية) بين الجسيمات(أيونات ,ذرات أو جزيئات) المكونة للنظام أو باختصار الأنتروبي هومقياس للعشوائية(مقياس لعدم الإنتظام) ، وتصف الانتروبي الى أي مدى تصل درجة الفوضى وعدم انتظام جسيمات ، الجسيمات.وكلما كان الانتظام قليلاً في النظام (العشوائية أكبر) كلما كانت قيمة الانتروبي كبيرة ,وكلما كان النظام أكثر انتظاماً (أقل عشوائية) كلما كانت قيمة الانتروبي صغيرة .

ويركز التعريف الثرموداينميكي للقانون الثاني على التغير في الانتروبيdS الذي يحدث نتيجة لتغير فيزيائي أو كيميائي ويستند التعريف الثرموداينميكي للانتروبي التغير في كمية الحرارة مقسوما على درجة الحرارة:

$$dS = \frac{dq}{T} \text{ (J/K.mol)}$$

وتمثلΔS التغير في الانتروبي وتكون للعملية العكسية مساوية الى التغير في كمية الحرارة مقسوماً على درجة الحرارة ، وللعملية غير العكسية فان التغير في الانتروبي يكون اعلى، اي ان:

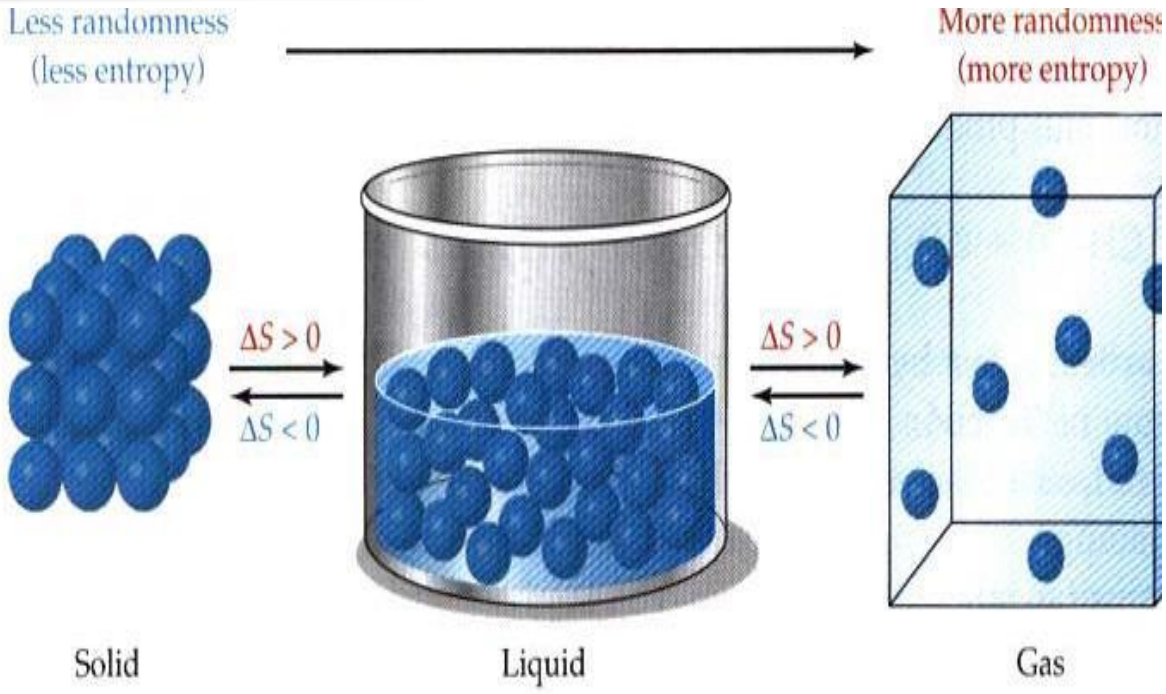
$$dS > \frac{dq}{T}$$

ان التغير في الانتروبي لتغيرٍ ما في الحالة لا يعتمد على المسار، لذا فان التغير في الحالة 1 الى الحالة 2 يعطى بالمعادلة التالية:

$$\Delta S = S2 - S1 = \int_1^2 \frac{dq\ rev}{T}$$

وبما ان الانتروبي هي دالة لحالة النظام، اي أن الانتروبي هي نفسها في الحالة الأولية والنهائية للنظام بغض النظر عن المسار المتبع بينهما، فان التكامل لهذه الكمية في العملية الدائرية يساوي صفراً:

$$\Delta S = \oint_1^2 \frac{dq\ rev}{T} = 0$$



$$\Delta St = \Delta Ss + \Delta Sr$$

ΔSt التغير في الأنتروبي الكلي ، ΔSs مجموع التغير في أنتروبي النظام ، ΔSr

والتغير في أنتروبي المحيط ، وعندما يكون dS_t موجبا فان العملية تكون تلقائية